

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 761 696 A1

 Serial No  
 08/692195

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 (43) Veröffentlichungstag:  
 12.03.1997 Patentblatt 1997/11
(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 10/00, C08F 4/02

(21) Anmeldenummer: 96112429.4

(22) Anmeldetag: 01.08.1996

 (84) Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE DE ES FI FR GB IT NL SE

 (30) Priorität: 09.08.1995 DE 19529240  
 06.12.1995 DE 19545497

 (71) Anmelder: BASF AKTIENGESellschaft  
 67056 Ludwigshafen (DE)

 (72) Erfinder:  
 • Hüffer, Stephan, Dr.  
 67071 Ludwigshafen (DE)  
 • Kerth, Jürgen, Dr.  
 67316 Carlsberg (DE)

- Kölle, Peter, Dr.  
67098 Bad Dürkheim (DE)
- Müller, Patrik, Dr.  
67661 Kaiserslautern (DE)
- Hemmerich, Rainer, Dr.  
67269 Grünstadt (DE)
- Kersting, Meinolf, Dr.  
67435 Neustadt (DE)
- Werner, Rainer Alexander, Dr.  
67098 Bad Dürkheim (DE)
- Scherer, Günter, Dr.  
67435 Neustadt (DE)
- Seelert, Stefan, Dr.  
67227 Frankenthal (DE)

(54) Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren

(57) Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile

a) eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, eine Verbindung des Magnesiums, ein Halogen, Kieselgel als Träger und einen Carbonsäureester als Elektronendonatorverbindung enthält, sowie als Cokatalysator

b) eine Aluminiumverbindung und

c) gegebenenfalls eine weitere Elektronendonatorverbindung, wobei das verwendete Kieselgel einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 10 µm und Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 10 µm aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 20 % liegt.

EP 0 761 696 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile

a) eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, eine Verbindung des Magnesiums, ein Halogen, Kieselgel als Träger und einen Carbonsäureester als Elektronendonoreverbindung enthält, sowie als Cokatalysator

b) eine Aluminiumverbindung und

c) gegebenenfalls eine weitere Elektronendonoreverbindung, wobei das verwendete Kieselgel einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  und Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 20 % liegt

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme, die Herstellung von Polymerisaten des Propylens mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme, die hiernach erhältlichen Polymerisate sowie Folien, Fasern und Formkörper aus diesen Polymerisaten.

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren sind u.a. aus der EP-B 014523, der EP-A 023425, der EP-A 045975 und der EP-A 195497 bekannt. Diese Systeme werden insbesondere zur Polymerisation von  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alk-1-en verwendet und enthalten u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumhalogenide und/oder -alkyle, sowie Elektronendonoreverbindungen, insbesondere Siliciumverbindungen, Ether, Carbonsäureester, Ketone und Lactone, die einerseits in Verbindung mit der Titankomponente und andererseits als Cokatalysator verwendet werden.

Die Herstellung der Ziegler-Natta Katalysatoren geschieht üblicherweise in zwei Schritten. Zuerst wird die titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt. Anschließend wird diese mit dem Cokatalysator umgesetzt. Mit Hilfe der so erhaltenen Katalysatoren wird anschließend die Polymerisation durchgeführt.

Weiterhin werden in der US-A 48 57 613 und der US-A 52 88 824 Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren beschrieben, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente und einer Aluminiumverbindung noch organische Silanverbindungen als externe Elektronendonoreverbindungen aufweisen. Die dabei erhaltenen Katalysatorsysteme zeichnen sich u.a. durch eine gute Produktivität aus und liefern Polymerisate des Propylens mit einer hohen Stereospezifität, d.h. einer hohen Isotaktizität, einem geringen Chloranteil und einer guten Morphologie, d.h. einem geringen Anteil an Feinstkorn.

Stellt man aus Polymerisaten, die mit Hilfe der in den US-A 48 57 613 und den US-A 52 88 824 beschriebenen Katalysatorsysteme erhalten wurden, Folien her, so beobachtet man häufig das erhöhte Auftreten von sogenannten Mikrostippen, d.h. von kleinen Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche der Folien. Treten derartige Mikrostippen gehäuft auf, so beeinträchtigen sie die optische Qualität der Folie.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ausgehend von den in der US-A 48 57 613 und der US-A 52 88 824 beschriebenen Katalysatorsystemen ein verbessertes Katalysatorsystem vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren zu entwickeln, welches die obengenannten Nachteile hinsichtlich der Bildung von Mikrostippen nicht aufweist und sich darüber hinaus durch eine hohe Produktivität und Stereospezifität der dabei erhaltenen Polymerisate auszeichnet.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren gefunden.

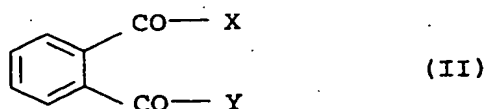
Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten u.a. neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch einen Cokatalysator. Als Cokatalysator kommt dabei die Aluminiumverbindung b) in Frage. Vorzugsweise wird neben dieser Aluminiumverbindung b) als weiterer Bestandteil des Cokatalysators noch eine Elektronendonoreverbindung c) eingesetzt.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden als Titanverbindungen im allgemeinen Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titantrichlorid, bevorzugt sind. Die titanhaltige Feststoffkomponente enthält ferner Kieselgel als Träger.

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u.a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

Ferner enthält die titanhaltige Feststoffkomponente a) noch Elektronendonoreverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole,

Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel (II)



10 verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chloratom oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder einen Butoxyrest bedeuten.

15 Weiter bevorzugte Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u.a. C<sub>1</sub>-bis-C<sub>15</sub>-Alkanole, C<sub>5</sub>-bis-C<sub>7</sub>-Cycloalkanole, die ihrerseits C<sub>1</sub>-bis-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen tragen können, ferner C<sub>6</sub>-bis-C<sub>10</sub>-Phenole.

20 Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 48 57 613 und der US-A 52 88 824 beschrieben.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) wird bevorzugt folgendes zweistufige Verfahren angewandt:

25 In der ersten Stufe versetzt man zunächst als feinteiligen Träger Kieselgel (SiO<sub>2</sub>), welches in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, insbesondere von 20 bis 70 µm, ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm<sup>3</sup>/g, insbesondere von 1,0 bis 4,0 cm<sup>3</sup>/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g, aufweist, mit einer Lösung der magnesiumhaltigen Verbindung in einem flüssigen Alkan, wonach man dieses Gemisch 0,5 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 120°C rührt. Vorzugsweise setzt man pro Mol des Trägers 0,1 bis 1 mol der Magnesiumverbindung ein. Anschließend fügt man unter ständigem Rühren ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff, insbesondere Chlor oder Chlorwasserstoff im wenigstens zweifachen, bevorzugt im wenigstens fünffachen molaren Überschuß, bezogen auf die magnesiumhaltige Verbindung, hinzu. Nach etwa 30 bis 120 Minuten fügt man diesem Reaktionsprodukt bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol, insbesondere Ethanol, ein Halogenid oder ein Alkoholat des drei- oder vierwertigen Titans, insbesondere Titan-30 tetrachlorid, sowie eine Elektronendonorenverbindung hinzu. Dabei setzt man pro Mol Magnesium des aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoffs 1 bis 5 mol des drei- oder vierwertigen Titans und 0,01 bis 1 mol, insbesondere 0,1 bis 0,5 mol, der Elektronendonorenverbindung ein. Dieses Gemisch wird wenigstens eine Stunde lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff anschließend abfiltriert und mit einem C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylbenzol, bevorzugt mit Ethylbenzol, gewaschen.

40 In der zweiten Stufe extrahiert man den aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoff einige Stunden lang bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mit überschüssigem Titan-tetrachlorid oder einer im Überschuß vorliegenden Lösung von Titan-tetrachlorid in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkylbenzol, wobei das Lösungsmittel wenigstens 5 Gew.-% Titan-tetrachlorid enthält. Danach wäscht man das Produkt solange mit einem flüssigen Alkan, bis der Gehalt der Waschflüssigkeit an Titan-tetrachlorid weniger als 2 Gew.-% beträgt.

45 Die auf diese Weise erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit einem Cokatalysator als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Cokatalysator kommt dabei u.a. eine Aluminiumverbindung b) in Frage.

Als Cokatalysatoren geeignete Aluminiumverbindungen b) sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

50 Bevorzugt verwendet man neben der Aluminiumverbindung b) noch als weiteren Cokatalysator Elektronendonorenverbindungen c) wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits

eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe tragen kann, oder eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, sowie R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutylsec.butylsilan, Dimethoxyisopropylsec. butylsilan, Diethoxydicyclopentylsilan und Diethoxyisobutylisopropylsilan hervorzuheben.

Die einzelnen Verbindungen b) sowie gegebenenfalls c) können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch zweier Komponenten als Kokatalysator verwendet werden.

Erfindungsgemäß wird in der titanhaltigen Feststoffkomponente a) ein solches feinteiliges Kieselgel verwendet, welches einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, insbesondere von 20 bis 70 µm und einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 10 µm, insbesondere von 1 bis 5 µm aufweist. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Kieselgelpartikel, welche durch Mahlung, gegebenenfalls nach entsprechender Siebung, aus einem SiO<sub>2</sub>-Hydrogel erhalten werden.

Weiterhin ist das erfindungsgemäß zu verwendende feinteilige Kieselgel u.a. auch noch dadurch charakterisiert, daß es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 10 µm, insbesondere von 1 bis 5 µm aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 20 %, insbesondere im Bereich von 5 bis 15 % liegt. Das feinteilige Kieselgel weist ferner insbesondere ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt von 1,0 bis 4,0 cm<sup>3</sup>/g und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g auf.

Aufgrund der in dem feinteiligen Kieselgel vorhandenen Hohlräume bzw. Kanäle liegt im Trägermaterial eine deutlich verbesserte Verteilung der Katalysatoraktivkomponenten vor. Darüber hinaus wirkt sich ein derart mit Hohlräumen und Kanälen durchzogenes Material positiv auf die diffusionskontrollierte Versorgung mit Monomeren und Kokatalysatoren und damit auch auf die Polymerisationskinetik aus. Ein solches feinteiliges Kieselgel ist u.a. erhältlich durch Sprühtrocknen von vermahlenem, entsprechend gesiebt SiO<sub>2</sub>-Hydrogel, welches hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt wird. Ein solches feinteiliges Kieselgel ist aber auch im Handel erhältlich.

Das Kieselgel liegt dabei innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente a) in solchen Mengen vor, daß auf 1 Mol des Kieselgels 0,1 bis 1,0 Mol, insbesondere 0,2 bis 0,5 Mol der Verbindung des Magnesiums treffen.

Die als Kokatalysatoren wirkenden Verbindungen b) und gegebenenfalls c) kann man sowohl nacheinander als auch zusammen auf die titanhaltige Feststoffkomponente a) einwirken lassen. Üblicherweise geschieht dies bei Temperaturen von 0 bis 150°C, insbesondere von 20 bis 90°C und Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere von 1 bis 40 bar.

Bevorzugt werden die Kokatalysatoren b) sowie gegebenenfalls c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente a) 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und der als Kokatalysator eingesetzten Elektronendonoverbindung c) 1:1 bis 250:1, insbesondere 10:1 bis 80:1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich besonders gut für die Herstellung von Polymerisaten des Propylens, d.h. Homopolymerisaten des Propylens und Copolymerisaten des Propylens zusammen mit anderen C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen.

Unter der Bezeichnung C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-ene sollen dabei u.a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en verstanden werden, wobei die Comonomere Ethylen und But-1-en besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können aber auch zur Herstellung von Polymerisaten anderer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-ene verwendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten des Ethylens, der But-1-ens, des Pent-1-ens, des Hex-1-ens, des Hept-1-ens oder des Oct-1-ens.

Die Herstellung derartiger Polymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen kann in den üblichen, für die Polymerisation von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich u.a. als Suspensionspolymerisation oder bevorzugt als Gasphasenpolymerisation durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührreaktoren, die ein Festbett aus feinteiligem Polymerisat enthalten, welches üblicherweise durch geeignete Rührvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Selbstverständlich kann die Reaktion auch in einer Reihe von mehreren, hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Die Reaktionsdauer, d.h. die mittlere Verweilzeit, hängt entscheidend von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen ab. Sie liegt üblicherweise zwischen 0,2 und 20 Stunden, meistens zwischen 0,5 und 10 Stunden.

Die Polymerisationsreaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 40 bis 100°C und Drücke von 10 bis 50 bar. Speziell bei der Herstellung von Propylenhomopolymerisaten wird die Polymerisationsreaktion bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 100°C, insbesondere von 60 bis 90°C, bei Drücken von 15 bis 40 bar, insbesondere von 20 bis 35 bar und mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt. Die Molmasse der dabei gebildeten Polyalk-1-ene kann durch Zugabe von in der Polymerisationstechnik gebräuchlichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und über einen weiten Bereich eingestellt werden. Weiterhin ist es möglich, inerte Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol oder Hexan, Inertgas wie Stickstoff oder Argon und kleinere Mengen Polypropylenpulver

mitzuverwenden.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems erhaltenen Propylenhomo- und -copolymerisate sind in den für Polyalk-1-ene üblichen Molmassen erhältlich, wobei Polymerisate mit Molmassen (Gewichtsmittel) zwischen 20 000 und 500 000 bevorzugt werden. Ihre Schmelzflußindizes, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, nach

DIN 53 735 liegen im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 g/10 min.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem weist gegenüber den bisher bekannten Katalysatorsystemen eine höhere Produktivität und eine verbesserte Stereospezifität, insbesondere bei Gasphasenpolymerisationen auf. Die auf diese Weise erhältlichen Polymerisate zeichnen sich auch durch eine hohe Schüttdichte und einem niedrigen Restchlorgehalt aus. Weiterhin ist es bei dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem von Vorteil, daß die Mikrostoppenbildung bei den daraus erhaltenen Polymerisaten deutlich verringert ist.

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Propylenpolymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### a) Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente (1)

In einer ersten Stufe wurde feinteiliges Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ), das einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45  $\mu\text{m}$ , ein Porenvolumen von 1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$  und eine spezifische Oberfläche von 260  $\text{m}^2/\text{g}$  aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol  $\text{SiO}_2$  0,3 Mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Das feinteilige Kieselgel war zusätzlich durch eine mittlere Teilchengröße der Primärpartikel von 3-5  $\mu\text{m}$  und durch Hohlräume und Kanäle mit einem Durchmesser von 3-5  $\mu\text{m}$  charakterisiert, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle aus Gesamtpartikel bei etwa 15 % lag. Die Lösung wurde 45 Minuten bei 95°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 Mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit 7,2 Mol Titan-tetrachlorid und 0,3 Mol Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 Mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.

Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titan-tetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titan-tetrachlorid aufwies.

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt

3,5 Gew.-%	Ti
7,4 Gew.-%	Mg
28,2 Gew.-%	Cl.

Die Bestimmung des Teilchendurchmessers erfolgte durch Coulter-Counter-Analyse (Korngrößenverteilung der Kieselgelpartikel), die des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Stickstoff-Absorption nach DIN 66131 oder durch Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66133. Die mittlere Teilchengröße der Primärpartikel, des Durchmessers der Hohlräume und Kanäle sowie deren makroskopischer Volumenanteil geschah mit der Hilfe der Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des Kieselgels.

#### b) Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation wurde in einem vertikal gerührten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 800 l in Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler durchgeführt. Der Reaktor enthielt ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat. Der Reaktorausstoß an Polymerisat betrug 152 kg Polypropylen pro Stunde.

In den Gasphasenreaktor wurde bei einem Druck von 32 bar und bei einer Temperatur von 80°C gasförmiges Propylen eingeleitet. Bei einer mittleren Verweilzeit von 1,5 Stunden wurde mit Hilfe der in Beispiel 1 a) beschriebenen titanhaltigen Feststoffkomponente a) kontinuierlich polymerisiert, wobei pro Stunde 6,6 g der titanhaltigen Feststoffkomponente a) 1384 mmol Triethylaluminium und 40 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Cokatalysator verwendet wurden.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,2 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

## Vergleichsbeispiel A

Es wurde analog zum erfindungsgemäßen Beispiel Propylen mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die ein granuläres Kieselgel mit folgenden Eigenschaften aufwies:

Teilchendurchmesser:	20 bis 45 $\mu\text{m}$
Porenvolumen:	1,8 $\text{cm}^3/\text{g}$
spezifische Oberfläche:	325 $\text{m}^2/\text{g}$
Anteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	< 1,0 %

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,5 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

In der nachfolgenden Tabelle I sind sowohl für das erfindungsgemäße Beispiel 1 als auch für das Vergleichsbeispiel A die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems als auch die folgenden Eigenschaften der jeweils erhaltenen Propylenhomopolymerisate aufgeführt: xylollöslicher Anteil (Maß für die Stereospezifität des Polymerisats), heptanollöslicher Anteil (Maß für die Stereospezifität des Polymerisats), Chlorgehalt, Schüttdichte, Schermodul (G-Modul), Viskosität und Anzahl der Mikrostoppen.

Tabelle I

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A
Produktivität [g Polymer/g titanhaltiger Feststoffkomponente]	22880	14350
Xylollöslicher Anteil [Gew.-%]	1,3	3,0
Heptanollöslicher Anteil [Gew.-%]	2,6	7,0
Chlorgehalt [ppm]	12,5	20,7
Schüttdichte [g/e]a)	426	344
G-Modul [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]b)	878	767
Anzahl der Mikrostoppen [pro $\text{m}^2$ ]c)	30-40	120-150

a) ermittelt nach DIN 53 466

b) ermittelt nach DIN 53 445

c) ermittelt durch online-Bestimmung mittels eines Brabender-Geräts an einer Folie mit einer Dicke von 40  $\mu\text{m}$ .

Ein Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel A macht deutlich, daß das erfindungsgemäße Katalysatorsystem eine höhere Produktivität aufweist und zu Polymerisaten des Propylens mit einer erhöhten Stereospezifität (geringere xylol- und heptanollösliche Anteile), einem verringerten Chlorgehalt und einer erhöhten Schüttdichte führt. Weiterhin zeichnen sich die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems erhaltenen Polymerisate des Propylens auch durch eine höhere Steifigkeit (höherer G-Modul) und durch eine deutlich verringerte Anzahl von Mikrostoppen aus.

## Beispiel 2

## a) Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente (1)

In einer ersten Stufe wurde feinteiliges Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ), das einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45  $\mu\text{m}$ , ein Porenvolumen von 1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$  und eine spezifische Oberfläche von 260  $\text{m}^2/\text{g}$  aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol  $\text{SiO}_2$  0,3 Mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Das feinteilige Kieselgel war zusätzlich durch eine mittlere Teilchengröße der Primärpartikel von 3-5  $\mu\text{m}$  und durch Hohlräume und Kanäle mit einem Durchmesser von 3-5  $\mu\text{m}$  charakterisiert, wobei der makroskopische Volumen-

anteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel bei etwa 15 % lag. Die Lösung wurde 45 Minuten bei 95°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 Mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit 7,2 Mol Titantrichlorid und 0,5 Mol Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 Mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.

Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titantrichlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titantrichlorid aufwies.

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt

3,5 Gew.-%	Ti
7,4 Gew.-%	Mg
28,2 Gew.-%	Cl.

Die Bestimmung des Teilchendurchmessers erfolgte durch Coulter-Counter-Analyse (Korngrößenverteilung der Kieselgelpartikel), die des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131 oder durch Quecksilber- porosimetrie nach DIN 66133. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße der Primärpartikel, des Durchmessers der Hohlräume und Kanäle sowie deren makroskopischer Volumenanteil geschah mit der Hilfe der Scanning Electron Mikroskopy (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des Kieselgels.

#### b) Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation wurde in einem vertikal gerührten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 800 l in Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler durchgeführt. Der Reaktor enthielt ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat.

In den Gasphasenreaktor wurde bei einem Druck von 32 bar und bei einer Temperatur von 80°C gasförmiges Propylen eingeleitet. Bei einer mittleren Verweilzeit von 1,5 Stunden wurde mit Hilfe der in Beispiel 2 a beschriebenen titanhaltigen Feststoffkomponente a) kontinuierlich polymerisiert, wobei pro Stunde 7,4 g der titanhaltigen Feststoffkomponente a) 450 mMol Triethylaluminium und 45 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Kokatalysator verwendet wurden.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 11,9 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

#### Vergleichsbeispiel B

Es wurde analog zum erfindungsgemäßen Beispiel 2 Propylen mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die ein granuläres Kieselgel mit folgenden Eigenschaften aufwies:

Teilchendurchmesser:	20 bis 45 µm
Porenvolumen:	1,8 cm <sup>3</sup> /g
spezifische Oberfläche:	325 m <sup>2</sup> /g
Anteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	< 1,0 %

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,4 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

#### Beispiel 3

Das erfindungsgemäße Beispiel 2 wurde analog wiederholt. Im vertikal gerührten 800 l-Gasphasenreaktor wurde bei einer mittleren Verweilzeit von 1,5 Stunden Propylen eingeleitet. Es wurde bei einer mittleren Verweilzeit von 1,5 Stunden kontinuierlich polymerisiert, wobei pro Stunde 6,6 g der beschriebenen titanhaltigen Feststoffkomponente,

450 mMol der Aluminiumkomponente und 15 mMol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Katalysatorbestandteile verwendet wurden.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,3 g/10 min, bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

#### Vergleichsbeispiel C

Es wurde analog zum erfindungsgemäßen Beispiel 3 Propylen mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die ein granuläres Kieselgel mit folgenden Eigenschaften aufwies:

Teilchendurchmesser:	20 bis 45 µm
Porenvolumen:	1,8 cm <sup>3</sup> /g
spezifische Oberfläche:	325 m <sup>2</sup> /g
Anteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	< 1,0 %

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 13,0 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

#### Beispiel 4

Das erfindungsgemäße Beispiel 2 wurde analog wiederholt. Im vertikal gerührten 800 l-Gasphasenreaktor wurde bei einer mittleren Verweilzeit von 1,5 Stunden Propylen eingeleitet. Es wurde bei einer mittleren Verweilzeit von 1,5 Stunden kontinuierlich polymerisiert, wobei pro Stunde 5,9 g der beschriebenen titanhaltigen Feststoffkomponente, 450 mMol der Aluminiumkomponente und 9 mMol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Katalysatorbestandteile verwendet wurden.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,8 g/10 min, bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

#### Vergleichsbeispiel D

Es wurde analog zum erfindungsgemäßen Beispiel 4 Propylen mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die ein granuläres Kieselgel mit folgenden Eigenschaften aufwies:

Teilchendurchmesser:	20 bis 45 µm
Porenvolumen:	1,8 cm <sup>3</sup> /g
spezifische Oberfläche:	325 m <sup>2</sup> /g
Anteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	< 1,0 %

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,1 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

In der nachfolgenden Tabelle II sind sowohl für die erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 4 als auch für die Vergleichsbeispiele A bis C die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems als auch die folgenden Eigenschaften der jeweils erhaltenen Propylenhomopolymerisate aufgeführt: xylollöslicher Anteil (Maß für die Stereospezifität des Polymerisats), Chlorgehalt und Steifigkeit (G-Modul).



Tabelle II

	Beispiel 2	Ver- gleichs- beispiel B	Beispiel 3	Ver- gleichs- beispiel C	Beispiel 4	Ver- gleichs- beispiel D
Produktivität [g Polymerisat titanhaltige Feststoff- komponente]	20,100	12,100	22,800	13,900	25,400	15,300
Chlorgehalt im Polymer [ppm]	14	23	12	20	11	18
Xylollöslicher Anteil [Gew.-%]	1,0	1,9	1,3	3,0	2,2	3,8
G-Modul [N/mm <sup>2</sup> ] *	1010	925	960	830	900	780

\*) ermittelt nach DIN 53 445

Ein Vergleich zwischen den erfindungsgemäßen Beispielen 2 bis 4 und den Vergleichsbeispielen B bis D macht deutlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren eine höhere Produktivität aufweist und zu Polymerisaten des Propylens mit einer erhöhten Stereospezifität (geringere xylollösliche Anteile), einem verringerten Chlorgehalt und einer erhöhten Steifigkeit (höherer G-Modul) führt.

## Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile

a) eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, eine Verbindung des Magnesiums, ein Halogen, Kieselgel als Träger und einen Carbonsäureester als Elektronendonatorverbindung enthält, sowie als Cokatalysator

b) eine Aluminiumverbindung und

c) gegebenenfalls eine weitere Elektronendonatorverbindung, wobei das verwendete Kieselgel einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  und Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 20 % liegt.

2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei das verwendete Kieselgel Hohlräume und Kanäle mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 15 % liegt.

3. Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das verwendete Kieselgel sprühgetrocknet ist.

4. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei als weitere Elektronendonatorverbindung c) siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



verwendet werden, wobei  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden ist und eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe tragen kann, oder eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl- oder Arylalkylgruppe,  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden ist und eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet und  $n$  für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht.

5. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei als Aluminiumverbindung b) eine Trialkylaluminiumverbindung verwendet wird, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die titanhaltige Feststoffkomponente a) und den Cokatalysator b) und gegebenenfalls c) bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar aufeinander einwirken läßt.

7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Propylens durch Polymerisation von Propylen und gegebenenfalls von zugegebenen Comonomeren bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar in Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 verwendet.

8. Polymerisate des Propylens, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.

9. Propylenhomopolymerisate, erhältlich durch Polymerisation von Propylen bei Temperaturen von 20 bis 100°C, Drücken von 15 bis 40 bar und mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden im Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 5.

10. Folien, Fasern und Formkörper aus den Polymerisaten gemäß Ansprüchen 8 oder 9.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 2429

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	WO-A-96 05236 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Seite 3, Zeile 28 - Zeile 34 * * Seite 5, Zeile 7 - Zeile 14 * * Seite 5, Zeile 37 - Zeile 38 * * Seite 16, Zeile 7 - Zeile 21 * * Beispiele 1-4 * * Ansprüche 1-3,29 *	1,3,5,6	C08F10/00 C08F4/02
A	EP-A-0 243 165 (UNILEVER) * Ansprüche 1-3,5,7 * * Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 62 * * Beispiel 1 *	1,3	
A	GB-A-2 001 043 (STAMICARBON) * Ansprüche 1-4 * * Beispiel 1 * * Seite 1, Zeile 36 - Zeile 45 *	1	
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-019589 XP002018261 & JP-A-02 293 314 (MITSUBISHI) , 4.Dezember 1990 * Zusammenfassung *	3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		12.November 1996	
		Prüfer	
		Fischer, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p>			
<p>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 150 (01.92) (P04C01)